

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BEST AVAILABLE COPY

(11)Publication number : 2002-275387
(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.CI.

C09B 69/00
B41J 2/01
B41M 5/00
C09B 67/20
C09D 11/00

(21)Application number : 2001-081528

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 21.03.2001

(72)Inventor : GOTO AKIHIKO
SEKINE TOMOKO

(54) ORGANIC PIGMENT AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, RECORDING LIQUID, RECORDING LIQUID CARTRIDGE, RECORDING DEVICE AND RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic pigment which is excellent in jet stability and storage stability and can give a good image in color tone and image fastness such as water resistance and light resistance; a method for producing the same; a recording liquid containing the same; a recording liquid cartridge holding the recording liquid; a recording device prepared with the recording liquid cartridge; and a recording method using the recording liquid or the cartridge.

SOLUTION: The pigment comprises reacting a crude pigment having an amino group on the surface with an acylating agent such as an acid anhydride so that the amino group may couple with a hydrophilic group through a linkage group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-275387

(P2002-275387A)

(43)公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)

(51)Int.Cl.
C 09 B 69/00
B 41 J 2/01
B 41 M 5/00
C 09 B 67/20

識別記号

F I
C 09 B 69/00
B 41 M 5/00
C 09 B 67/20
C 09 D 11/00

テマコト*(参考)
Z 2 C 0 5 6
E 2 H 0 8 6
A 4 J 0 3 9
A

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-81528(P2001-81528)

(22)出願日 平成13年3月21日(2001.3.21)

(71)出願人 000006747
株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 後藤 明彦
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 関根 朋子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 100095407
弁理士 木村 満

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機顔料及びその製造方法、記録液、記録液カートリッジ、記録装置ならびに記録方法

(57)【要約】

【課題】 吐出安定性や保存安定性に優れ、かつ色調、耐水性、耐光性等の画像堅牢性の良好な画像を与えることのできる有機顔料及びその製造方法、該有機顔料を含有する記録液、該記録液を収容した記録液カートリッジ、該記録液カートリッジを備えた記録装置ならびに該記録液又はカートリッジを用いる記録方法を提供する。

【解決手段】 表面にアミノ基を有する粗顔料と酸無水物等のアシル化剤とを反応させ、該アミノ基に連結基を介して親水性基を結合させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面にアミノ基を有し、該アミノ基に連結基を介して親水性基が結合していることを特徴とする有機顔料。

【請求項2】ペリレン顔料、キナクリドン顔料、アゾ顔料、アントラキノン顔料、フタロシアニン顔料、ジオキサン顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、インジゴ顔料、キノフタロン顔料及びビロロビヨール顔料からなる群から選ばれた少なくとも1種である、ことを特徴とする請求項1に記載の有機顔料。

【請求項3】有機顔料粒子の表面のアミノ基に、アシル化反応により、連結基を介して親水性基を結合させる、ことを特徴とする有機顔料の製造方法。

【請求項4】前記アシル化反応に、ハロゲン化アシル及びカルボン酸無水物の少なくとも1種を用いる、ことを特徴とする請求項3に記載の有機顔料の製造方法。

【請求項5】前記アシル化反応と並行して、又は前記アシル化反応の前、或いは前記アシル化反応の途中で機械的エネルギーにより顔料を分散させる、ことを特徴とする請求項3又は4に記載の有機顔料の製造方法。

【請求項6】着色剤、水、揮発性溶剤及び低揮発性溶剤を含有する記録液であって、前記着色剤は、請求項1又は2に記載の有機顔料を含む、ことを特徴とする記録液。

【請求項7】前記有機顔料の体積平均粒子径は、0.01 μm ～1.0 μm である、ことを特徴とする請求項6に記載の記録液。

【請求項8】ゼータ電位の絶対値が20 mV以上であって、揮発性溶剤の蒸発により顔料濃度が1.25～1.50倍に濃縮したときのゼータ電位の絶対値が、蒸発前のゼータ電位の絶対値に対して5 mV以上低下する、ことを特徴とする請求項6又は7に記載の記録液。

【請求項9】インクジェット記録用のイエロー、マゼンタ又はシアンのカラー記録液を構成する、ことを特徴とする請求項6乃至8のいずれか1項に記載の記録液。

【請求項10】記録液を収容したインクジェット記録用の記録液カートリッジであって、該記録液は、請求項6乃至9のいずれか1項に記載の記録液を含む、ことを特徴とする記録液カートリッジ。

【請求項11】記録液を収容した収容部と記録液滴を吐出させるための記録ヘッド部とからなる記録液カートリッジであって、該記録液は、請求項6乃至9のいずれか1項に記載の記録液を含む、ことを特徴とする記録液カートリッジ。

【請求項12】前記記録ヘッド部のノズル径は、20 μm 以下である、ことを特徴とする請求項10に記載の記録液カートリッジ。

【請求項13】記録液を収容した収容部を備えた記録液カートリッジと記録液滴を吐出させるための記録ヘッドとを備えたインクジェット記録用の記録装置、又は、記

録液を収容した収容部と記録液滴を吐出させるための記録ヘッドとからなる記録液カートリッジを備えたインクジェット用の記録装置であって、該記録液は、請求項6乃至9のいずれか1項に記載の記録液を含むか、又は、該記録液カートリッジとして請求項10乃至12のいずれか1項に記載の記録液カートリッジを用いる、ことを特徴とする記録装置。

【請求項14】前記記録液滴を吐出しない程度に前記記録液のメニスカスを振動させるよう、所定のタイミングで前記記録ヘッドを駆動させる駆動手段を更に備える、ことを特徴とする請求項13に記載の記録装置。

【請求項15】記録信号に応じて、記録液を噴射して記録媒体上に画像を形成するインクジェット記録方法において、請求項6乃至9のいずれか1項に記載の記録液又は請求項10乃至12のいずれか1項に記載の記録液カートリッジを用いることを特徴とする記録方法。

【請求項16】記録信号に応じた熱エネルギーを用いて、前記記録液を噴射することにより記録媒体上に画像を形成する、ことを特徴とする請求項15に記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機顔料及びその製造方法、記録液、記録液カートリッジ、記録装置ならびに記録方法に関し、詳しくは、印刷用、筆記用、記録計用、インクジェット記録用の記録液に用いて好適な有機顔料、この有機顔料を含有する記録液、この記録液を収容したインクジェット記録用記録液カートリッジ、この記録液カートリッジを備えた記録装置、上記記録液又はカートリッジを用いる記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】記録液（以下、インクといふこともある）をノズルから吐出させて画像の記録を行なうインクジェット記録方式は、必要な装置が小型で低価格、低騒音、低消費電力といったことから近年急速に普及しつつある。

【0003】最近では、インクジェット記録技術の進歩に伴い、専用紙を用いて、レーザプリンタ並みの高い画像品質と、速い印字速度と、が得られるようになっている。また、さらには、オフィス用途等における汎用性を高めるため、普通紙を用いた場合にも同等の高品質の画像及び高速の印字速度が求められている。

【0004】このような、高画質（高解像度）化（小液滴化のための小ノズル化）、高速化（水分蒸発の高速化）に伴い、印字中や印字休止後の再吐出時のノズルの吐出信頼性を高める要求も、ますます増大してきている。

【0005】現在、インクジェット記録方法には、着色剤として水溶性染料を用いた染料系水性インクが多く用いられている。染料系水性インクは、発色が良好で、色

再現域が広いものの、耐水性や耐光性等、画像の堅牢性に劣るという欠点がある。これに対し、有機顔料を用いたインクは、画像の堅牢性に優れていることから好適に用いられるが、インクの吐出不良を生じ易いという欠点がある。

【0006】有機顔料を用いた場合、有機顔料の溶媒に対する分散安定性が十分でないと、インク流路やノズルに長期間滞留したインク中に、顔料の凝集体が生成してノズルの目詰まりを引き起こすことになる。

【0007】さらに、インクをインクジェット記録ヘッドの微細なノズルから液滴とし安定に吐出するためには、ノズル近傍でのインクの乾燥にともない、顔料粒子の凝集やインクの顕著な増粘が発生しないことが要求される。顔料の分散安定性が不十分であると、印字を一次休止した場合、又は、印字する文書や画像に空白があり、空白に対応するノズルに印字の休止期間ができた場合に、乾燥に伴う顔料粒子の凝集やインクの増粘が起り、インク滴の噴射方向が乱れることによる印字不良（間欠吐出不良）等の問題が発生する。

【0008】また、乾燥により生成した凝集体が新たに供給されるインクに対して容易に再分散しないとインクの吐出安定性を劣化させたり、ノズルキャップ内や吸引用チューブ等の維持機構に増粘したインクが堆積し、維持機構の機能を損なう怖れがある。

【0009】有機顔料の分散安定性や再分散性を向上させるため、親水性の高分子物質又は界面活性剤等を顔料の表面に物理吸着させて、溶媒との親和性を高める方法が知られている（特開平8-253719号公報、特開平10-81843号公報、特開平11-012508号公報、特開平11-263930号公報）。

【0010】しかし、分散剤が顔料表面から脱離することによる分散安定性の低下や、水分蒸発時に脱離した分散剤分子相互の絡み合いによるノズル部分におけるインク粘度の上昇等、インクとしての信頼性は、未だ十分であるとはいえない。

【0011】また、分散剤を用いたタイプの分散体では、記録媒体へのインクの浸透性を調節するために、界面活性剤や多価アルコールが添加される（特開平6-8416号公報、特開平9-268266号公報、特開平10-46069号公報、特開平11-349871号公報）。しかし、上記物質の添加により、顔料の分散安定性は低下する。このように、分散剤を用いる場合には、画像品質とプリンタの信頼性とを両立することは困難である。

【0012】一方、近年では、分散剤を用いることなく、顔料表面に親水性を付与し、分散安定性を高める試みがなされている。具体的には、特開平8-319444号公報、特開平11-189739号公報に開示されるように、次亜ハロゲン酸塩を用いて顔料表面を酸化させて顔料の水性媒体中における分散安定性を向上させた

ものや、米国特許第5, 554, 739号に示されるように、ジアゾニウム塩を用いてカーボンブラックの表面に $-C_6H_5COOH$, $-C_6H_5SO_3H$ 等の親水性基を化学結合させて、カーボンブラックの水性媒体中における分散安定性を向上させるようにしたものが提案されている。さらに、米国特許第5, 922, 118号には、ジアゾニウム塩を用いて有機顔料に親水性基を化学結合させることが提案されている。

【0013】

10 【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平8-319444号公報、特開平11-189739号公報に開示されるものにおいては、表面改質処理に非常に長い時間を要するうえ、水分蒸発にともなう顔料粒子の凝集の問題は依然として残っており、再分散性も十分なものではない。また、米国特許5, 554, 739号に示される方法は反応の工程が複雑であって、反応中に生じる副生成物やイオンが印字時の吐出不良の原因となるため、これを除去しなくてはならず製造工程が複雑で時間を要する。米国特許第5, 922, 118号に示されるものにおいては、分散安定性の付与は未だ十分とは言えず、水分蒸発時に凝集体が生成し、再分散した場合も初期の粒度分布には戻るものではない。

20 【0014】また、有機顔料の場合は表面改質の影響が発色団に及ぶと色調が大きく変化してしまうため、従来の表面改質法を用いて十分な分散安定性が付与されるまで反応を進めると、未処理顔料を分散剤で分散した場合に比べて、印刷物の彩度が低下することが知られている。

30 【0015】このように、従来の記録液用の有機顔料は、画像品質を劣化させることなく分散性が付与され、かつ、記録液中に含有されたときに、プリンタの信頼性を損なうことなく高品質の画像形成を可能とするものではなかった。

40 【0016】上記事情を鑑みて、本発明は、吐出安定性や保存安定性に優れ、かつ色調、耐水性、耐光性等の画像堅牢性の良好な画像を与えることのできる有機顔料及びその製造方法、該有機顔料を含有する記録液、該記録液を収容した記録液カートリッジ、該記録液カートリッジを備えた記録装置ならびに該記録液又はカートリッジを用いる記録方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の第1の観点に係る有機顔料は、表面にアミノ基を有し、該アミノ基に連結基を介して親水性基が結合していることを特徴とする。

50 【0018】上記構成によれば、表面のアミノ基に連結基を介して親水性基が結合した自己分散型の有機顔料を用い、自己分散性に優れ、かつ、再分散性も良好な顔料が提供される。従って、この有機顔料を用いることにより、印刷用、筆記用、記録計用、インクジェット記録用

の記録液に用いて好適な顔料であり、長時間連続吐出時や印字休止後の再吐出時にも、ノズルの目詰まりや噴射曲がりといった吐出不良がなく、安定した印字が可能となる。

【0019】上記構成において、前記有機顔料は、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、アゾ顔料、アントラキノン顔料、フタロシアニン顔料、ジオキサジン顔料、インインドリノン顔料、イソインドリン顔料、インジゴ顔料、キノフタロン顔料及びビロロビロール顔料からなる群から選ばれた少なくとも1種である、ことが好ましい。

【0020】上記目的を達成するため、本発明の第2の観点に係る有機顔料の製造方法は、有機顔料粒子の表面のアミノ基に、アシル化反応により、連結基を介して親水性基を結合させる、ことを特徴とする。

【0021】上記構成によれば、アシル化反応を用いて顔料表面のアミノ基に連結基を介して親水性基を結合させるので、反応の制御が容易であり、親水性の程度の調整が容易である。従って、所望の親水性を有する自己分散型有機顔料を容易に製造することができる。

【0022】上記構成において、前記アシル化反応に、ハロゲン化アシル及びカルボン酸無水物の少なくとも1種を用いることが好ましい。すなわち、上記化合物をアシル化剤とすることにより、顔料表面のアミノ基に、親水性基としてカルボン酸を連結基を介して容易に結合させることができる。

【0023】上記構成において、前記アシル化反応と並行して、又は前記アシル化反応の前、或いは前記アシル化反応の途中で機械的エネルギーにより顔料を分散させる、ことが好ましい。すなわち、粗顔料は1次粒子が凝集した形態である場合がほとんどであるので、反応試薬を粒子表面に効率よく到達させ、反応を促進させることができる。これにより、反応時間の短縮及び微粒子化が達成しやすくなる。

【0024】上記目的を達成するため、本発明の第3の観点にかかる記録液は、着色剤、水、揮発性溶剤及び低揮発性溶剤を含有する記録液であって、前記着色剤は、本発明の第1の観点にかかる有機顔料を含む、ことを特徴とする。分散安定性が高い自己分散型有機顔料を用いることにより、吐出安定性、保存安定性等に優れた記録液が提供可能となる。

【0025】上記構成において、前記有機顔料の体積平均粒子径は、0.01μm～1.0μmである、ことが好ましい。このとき、特に良好な分散安定性及び吐出安定性を有する有機顔料が提供可能となる。

【0026】上記構成において、前記記録液は、ゼータ電位の絶対値が20mV以上であって、揮発性溶剤の蒸発により顔料濃度が1.25～1.50倍に濃縮したときのゼータ電位の絶対値が、蒸発前のゼータ電位の絶対値に対して5mV以上低下する、ことが好ましい。上記

構成とすることにより、特に間欠吐出安定性の良好な記録液が得られる。

【0027】上記構成において、前記記録液は、例えば、インクジェット記録用のイエロー、マゼンタ又はシアンのカラー記録液を構成することができる。

【0028】上記目的を達成するため、本発明の第4の観点にかかる記録液カートリッジは、記録液を収容したインクジェット記録用の記録液カートリッジであって、該記録液は、本発明の第3の観点にかかる記録液を含む、ことを特徴とする。すなわち、分散安定性、保存安定性、間欠吐出安定性等にすぐれた上記記録液を、交換性等を有する記録液カートリッジとすることができる。

【0029】上記構成において、前記記録液カートリッジは、記録液を収容した収容部と記録液滴を吐出させるための記録ヘッド部とからなる記録液カートリッジであって、該記録液は、本発明の第3の観点にかかる記録液を含む、ことが好ましい。

【0030】上記構成において、前記記録ヘッド部のノズル径は、20μm以下である、ことが好ましい。記録ヘッド部のノズルを上記ノズル径とした場合に、特に良好な吐出安定性が得られる。

【0031】上記目的を達成するため、本発明の第5の観点にかかる記録装置は、記録液を収容した収容部を備えた記録液カートリッジと記録液滴を吐出させるための記録ヘッドとを備えたインクジェット記録用の記録装置、又は、記録液を収容した収容部と記録液滴を吐出させるための記録ヘッドとからなる記録液カートリッジを備えたインクジェット用の記録装置であって、該記録液は、本発明の第3の観点にかかる記録液を含むか、又は、該記録液カートリッジとして本発明の第4の観点にかかる記録液カートリッジを用いる、ことを特徴とする。上記構成によれば、吐出安定性が高く、かつ、高品質の画像形成の可能な記録装置が提供可能となる。

【0032】上記構成において、前記記録液滴を吐出しない程度に前記記録液のメニスカスを振動させるよう、所定のタイミングで前記記録ヘッドを駆動させる駆動手段を更に備える、ことが好ましい。すなわち、液滴を吐出しない程度に記録液のメニスカスを振動させることにより、ノズル中の記録液の顔料の濃度低下又は相分離を防ぎ、透明ドット等の発生を抑えることができ、高い吐出安定性が得られる。

【0033】上記目的を達成するため、本発明の第6の観点にかかる記録方法は、記録信号に応じて、記録液を噴射して記録媒体上に画像を形成するインクジェット記録方法において、本発明の第3の観点にかかる記録液又は本発明の第4の観点にかかる記録液カートリッジを用いることを特徴とする。上記構成によれば、吐出安定性が高く、かつ、高品質の画像形成の可能な記録装置が提供可能となる。

【0034】上記構成において、例えば、記録信号に応

じた熱エネルギーを用いて、前記記録液を噴射させることにより記録媒体上に画像を形成する。すなわち、記録ヘッド部の記録液が収容された加圧液室を、加圧液室の近傍に設けた発熱抵抗体により加熱し、加圧液室内の圧力上昇によって記録液を吐出するようしてもよい。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態にかかる有機顔料について、以下詳細に説明する。本実施の形態の有機顔料は、印刷用、筆記用、記録計用、インクジェット記録用の記録液に、着色剤として含有させることができる顔料である。

【0036】本実施の形態の有機顔料は、有機顔料粒子の表面のアミノ基に、連結基を介して親水性基（特に、カルボキシル基）が結合している自己分散型有機顔料である。ここで、自己分散型有機顔料とは、特に分散剤等の物質を用いることなく、水性媒体中に安定に分散可能な顔料をいう。

【0037】本実施の形態の自己分散型有機顔料は、アミノ基を有する有機顔料と、アミノ基に対する反応性を有し、親水性基を有するか又は親水性基を誘導し得る化合物と、を反応させて、親水性基を結合させることによって形成される。

【0038】本発明の自己分散型有機顔料は、親水性基が主として顔料粒子表面のアミノ基に対して連結基を介して結合している。このように主として顔料粒子の表面の分子に親水性基を結合させることにより、有機顔料に、耐光性の低下や発色団への影響による色調の変化なしに、分散安定性を付与することができる。また、顔料粒子表面の特定の官能基（アミノ基）に対する反応を利用するため、反応の制御が容易であり、親水化の程度を容易にコントロールできる。

【0039】本実施の形態の有機顔料を製造する方法としては、特に制限はなく、有機顔料粒子表面のアミノ基に、連結基を介して親水性基、特に、カルボキシル基が結合する反応方法を採用すれば足りる。特に、親水性基がアミノ基に対するアシル化剤の反応により導入されるものであることが好ましい。この場合、一端にハロゲン化アシル基を有し、他端に親水性基（特に、カルボキシル基）を有する化合物と、アミノ基を有する有機顔料とを反応させて、アミノ基に連結基を介して親水性基が結合された、自己分散型有機顔料が得られる。

【0040】例えば、粗顔料とアシル化剤とを適当な溶媒中で反応させ、反応物を濾過、洗浄して未反応物や副生成物を除去し、半乾燥させたペースト状又は完全に乾燥させたベレットあるいは粉体として取得することができる。また、最終用途を考慮して、含水ペーストや水性分散体として取得することもできる。

【0041】なお、粗顔料は1次粒子が凝集した形態である場合がほとんどであるので、反応試薬を1次粒子表面に効率よく到達させ、反応を促進する目的で、反応と

並行して又は反応の前あるいは反応の途中で機械的エネルギーによる顔料分散を行なうことが好ましい。これにより、反応時間の短縮及び微粒子化が達成しやすくなる。なお、ここでいう顔料分散は、前述の分散剤を用いた顔料分散とは異なり、分散機による物理的なくはん、ミキシング等を指す。用いる分散機としては、縦型サンドミル、横型サンドミル、ボールミル、ロールミル等、どのような分散機であってもよい。

【0042】有機顔料表面のアミノ基と親水性基とを結合させるために用いるアシル化剤としては、ハロゲン化アシル及びカルボン酸無水物が挙げられる。以下にハロゲン化アシル及びカルボン酸無水物を用いる場合の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0043】ハロゲン化アシルとしては、例えば、テレフタル酸ジクロリド、アジピン酸ジクロリド等のジカルボン酸ジクロリド、アジピン酸モノクロリド等のテレフタル酸モノクロリド等を好ましいものとして挙げることができる。

【0044】ハロゲン化アシルを用いる場合、例えば、ジカルボン酸モノクロリドと粗顔料とを、ベンゼン、トルエン、キシレン、THF、ヘキサン、エーテル等の溶媒中で、ピリジン又はアルカリの存在下、40°C~80°C、30分~16時間程度反応させればよい。これにより、粗顔料表面の1級アミン又は2級アミンの窒素（N）原子に結合したカルボニル基を有する連結基を介して、親水性基が結合した有機顔料が得られる。また、ジカルボン酸ジクロリドを用いた場合、有機顔料のNと結合しなかった側のアシルクロリドを加水分解して、末端をカルボキシル基としたものも同様に自己分散型有機顔料として有用である。

【0045】カルボン酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸等の環状無水物が好ましく用いられる。この場合、例えば、無水コハク酸と有機顔料とをベンゼン、トルエン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の脱水溶媒中、不活性ガスをバージして60°C~200°Cで30分~16時間反応させることにより、有機顔料表面の1級アミン又は2級アミンのN原子に結合したカルボニル基を有する連結基を介して、親水性基（カルボキシル基）が結合した自己分散型有機顔料が得られる。

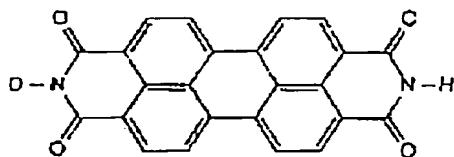
【0046】ハロゲン化アシル又はカルボン酸無水物のいずれの場合も、親水性基であるカルボキシル基は、アルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム又はアルカノールアミンで中和しても良い。アルカリ金属としては、例えば、ナトリウム、リチウム、カリウムが好ましい。

【0047】有機顔料としては、特に、1級アミノ基又は2級アミノ基を有する有機顔料が好ましく、例えば、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、アゾ顔料、アントキ

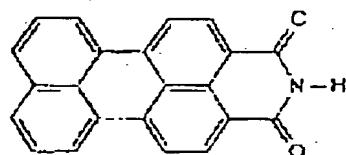
ラキノン顔料、フタロシアニン顔料、ジオキサジン顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、インジゴ顔料、キノフタロン顔料及びビロロビロール顔料が挙げられる。いかに、その具体例を挙げる。

* [0048] ペリレン顔料としては、次式(Ia)又は(Ib)で表わされるペリレンカルボキシミドが含まれる。

* 【化1】



(Ia)

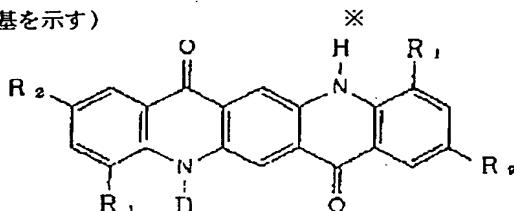


(Ib)

(式中、Dは水素原子、炭素数1～炭素数6(C₁～C₆)のアルキル基、フェニル基又はハロゲン若しくはC₁～C₄のアルキル基で置換されていてもよいベンジル基若しくはフェネチル基を示す)

* [0049] キナクリドン顔料としては、次式(II)及び(III)で表わされるものが含まれる。

【化2】

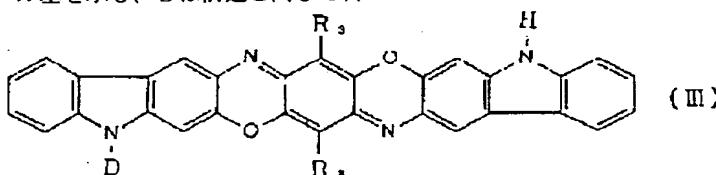


(II)

(式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₄のアルキル基、C₁～C₄のアルコキシ基又はフェニル基を示し、Dは前述と同じで★ある)

★ある)

【化3】



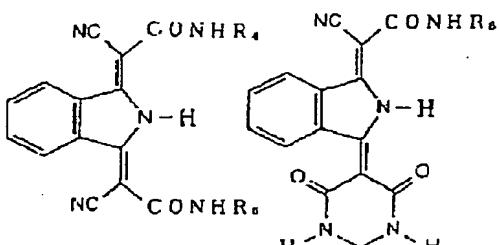
(III)

(式中、R₁は水素原子、ハロゲン原子又はC₁～C₄のアルキル基を示し、Dは前述と同一)

V)、(V)又は(VI)で表わされるものが含まれる。

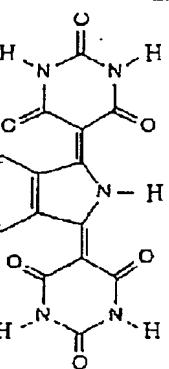
【0050】イソインドリン顔料としては、次式(I

【化4】



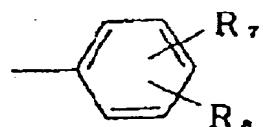
(IV)

(V)



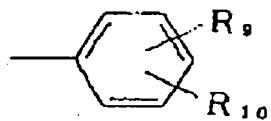
(VI)

(式中、R₄は
〔化5〕



を示し；R₅は水素原子、C₁—C₁₈のアルキル基、
ベンジル基又は

〔化6〕

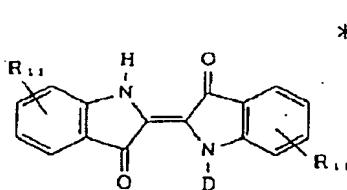


(式中、R₁₁は水素原子、シアノ基、C₁—C₄のア
ルキル基、C₁—C₄のアルコキシ基又はハロゲン原
子を示し、Dは前述と同じである)

*を示し；R₆はR₄と同じ意味を示し；R₇、R₈、R₉
及びR₁₀はそれぞれ独立に水素原子、C₁—C₁₈の
アルキル基、C₁—C₄のアルコキシ基、ハロゲン原
子又はトリフルオロメチル基を示す)

〔0051〕インジゴ顔料としては、次式(VII)で
表わされるものが含まれる。

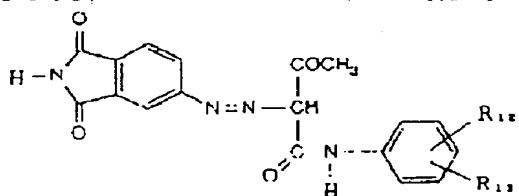
〔化7〕



(VII)

※〔0052〕アゾ顔料としては、次式(VIII)で表
わされるアゾベンゾイミダゾロンが含まれる。

※〔化8〕



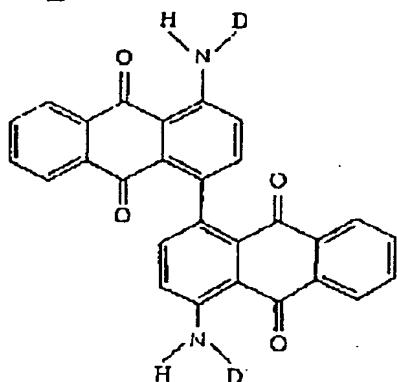
(VIII)

(式中、R₁₂及びR₁₃はそれぞれ独立に水素原子、
ハロゲン原子、C₁—C₄のアルキル基、又はC₁—C₄
のアルコキシ基を示す)

〔0053〕アントラキノン顔料としては、次式(I
X)で表わされるものが含まれる。

〔化9〕

13



14

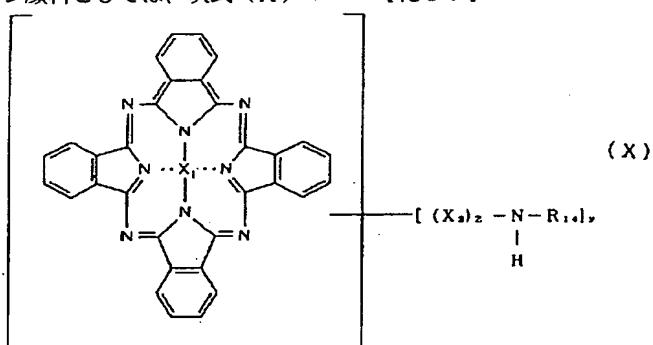
(IX)

(式中、Dは前述と同じである)

【0054】フタロシアニン顔料としては、次式(X) *

*で表わされるものが含まれる。

【化10】



(式中、 X_1 は H_2 、 Zn 、 Ni 、 Fe 又は V を示し；
 X_2 は $-CH(R_{15})$ 又は $-SO_2-$ を示し； R
 $_{14}$ は水素原子、 C_1-C_4 のアルキル基、 $-NHR$
 $_{15}$ 、 $-NHCOR_{16}$ 、 $-COR_{16}$ 又は

【化11】

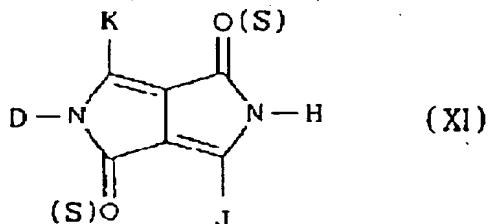


を示し； R_{15} は水素原子又は C_1-C_4 のアルキル基
 を示し； R_{16} は C_1-C_4 のアルキル基を示し； R
 $_{17}$ は水素原子、ハロゲン原子、 C_1-C_4 のアルキル
 基又は C_1-C_4 のアルコキシ基を示し； y は 1~4 の
 整数を示し； z は 0 又は 1 を示す)

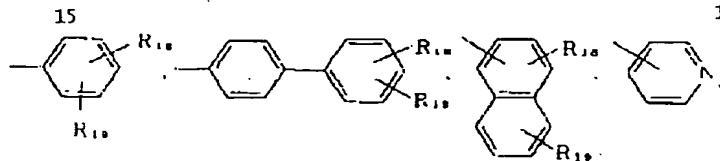
30

【0055】ピロロピロール顔料としては、次式(X)
 I) で表わされるピロロ[3,4-C]ピロールが含ま
 れる。

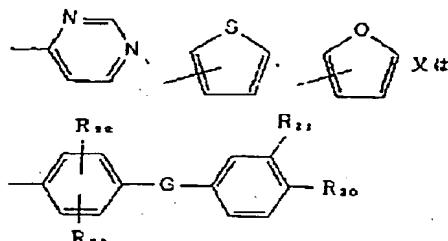
【化12】



(式中、K 及び J はそれぞれ独立に
 【化13】

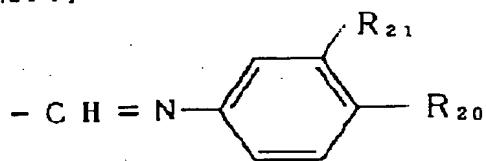


16

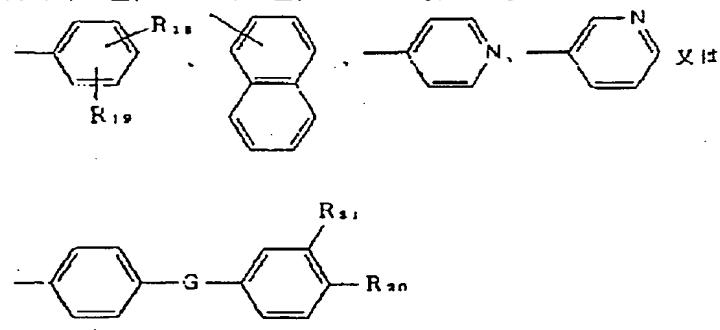


を示し；R₁₉ 及び R₂₀ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、C₁—C₄ のアルキル基、C₁—C₄ のアルコキシ基、C₁—C₄ のアルキルメルカブト基、C₁—C₄ のアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、フェニル基、トリフルオロメチル基、C₆—C₆ のシアノアルキル基、—CH=N—(C₁—C₄ のアルキル基)、

【化14】



で表される化合物、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ト*



を示し；R₁₉ 及び R₂₀ はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、フッ素原子、C₁—C₄ のアルキル基、C₁—C₄ のアルコキシ基、C₁—C₄ のアルキルアミノ基、シアノ基又はフェニル基を示し；Gは、—O—、—NR₂₄、—N=N—又は—SO₂—を示し；R₂₀ 及

* リアゾリル基、ビペラジニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、モルホリニル基、ビペラジニル基又はピロリジニル基を示し；Gは—CH₂—、—CH(C₆H₅)₂—、—CH=N—、—N=N—、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—又は—NR₂₄ を示し；R₂₀ 及び R₂₁ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、C₁—C₄ のアルキル基、C₁—C₄ のアルコキシ基又はシアノ基を示し；R₂₂ 及び R₂₃ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は C₁—C₄ のアルキル基を示し；R₂₄ は水素原子又は C₁—C₄ のアルキル基を示す)

【0056】特に、式(XI)において、K及びJはそれぞれ独立に

【化15】

40 び R₂₁ はそれぞれ独立に水素原子を示し；R₂₄ は水素原子、メチル基又はエチル基を示すものが好ましい。

【0057】本実施の形態の有機顔料には、更に次のものが含まれる。

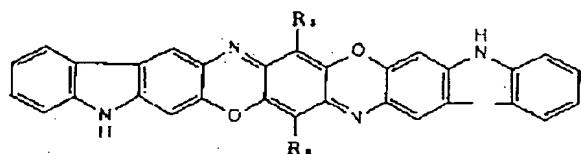
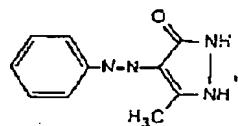
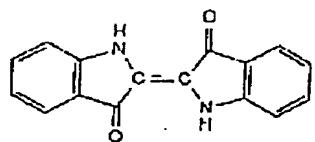
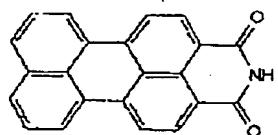
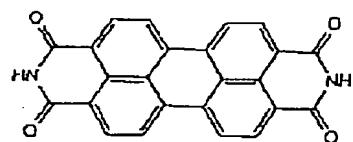
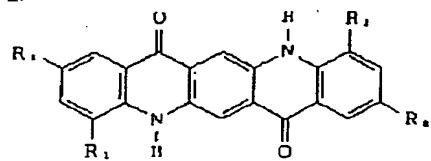
【化16】

(10)

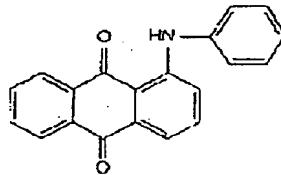
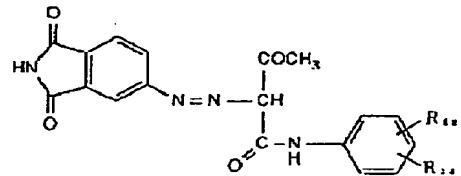
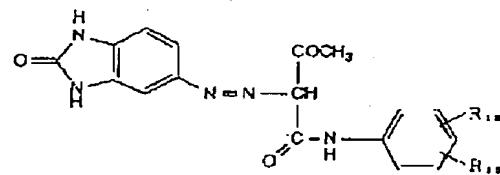
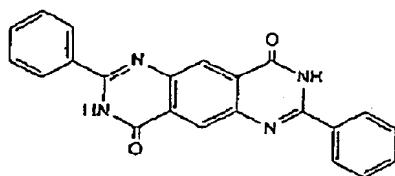
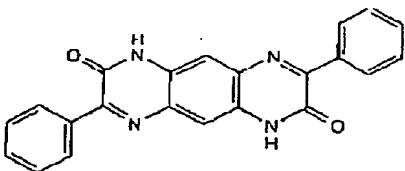
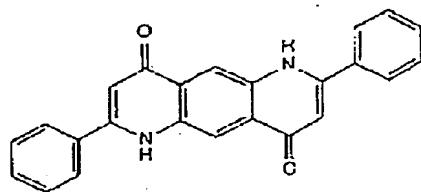
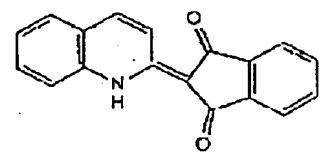
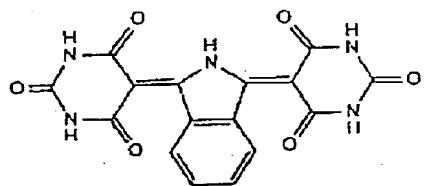
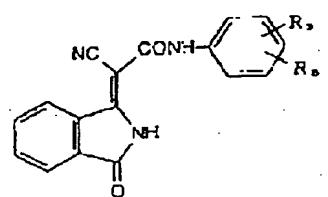
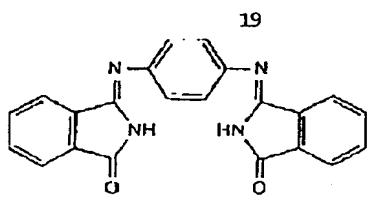
特開2002-275387

17

18

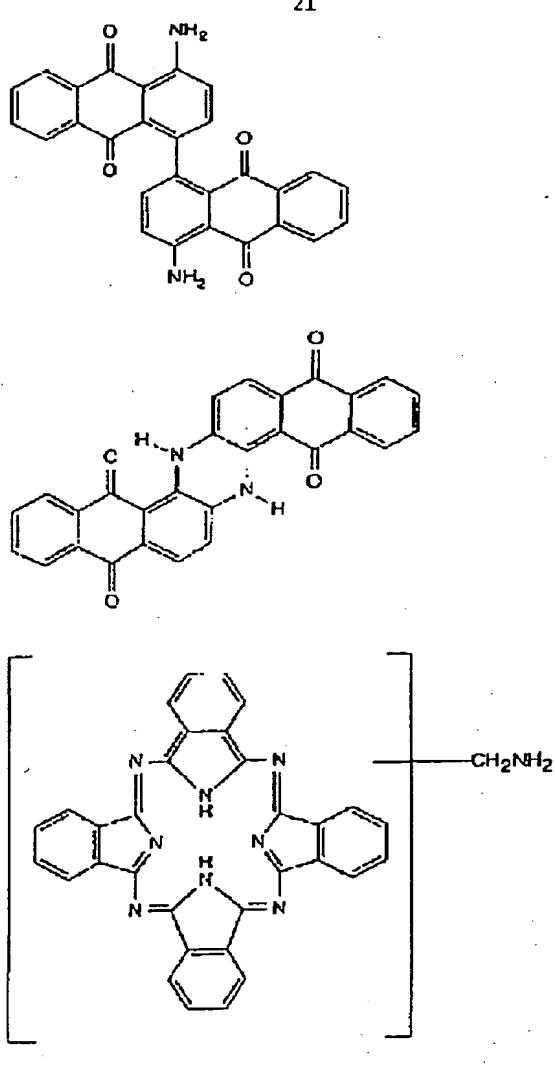


【化17】

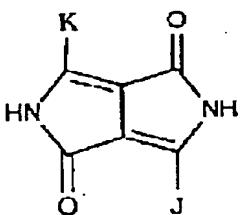


【化18】

【化19】



【化20】



(上記式中、R₁、R₂、R₃、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃、K及びJは前述と同じである)

【0058】表面のアミノ基に連結基を介して親水性基を備えた、上記構成の自己分散型有機顔料は、自己分散性に優れ、かつ、再分散性も良好な顔料である。従って、この有機顔料は、印刷用、筆記用、記録計用、インクジェット記録用の記録液に用いて好適な顔料であり、長時間連続吐出時や印字停止後の再吐出時にも、ノズルの目詰まりや噴射曲がりといった吐出不良がなく、安定した印字を可能とする。

【0059】本実施の形態の自己分散型有機顔料と、粗顔料や分散剤を用いるタイプの顔料とは、例えば、顔料の親水性度を測定することによって見分けることができる。顔料の親水性度は、アセトン／水混合溶液に対する顔料の分散安定性を観察することにより、簡単に測定することができる。この測定は、まず、それぞれの顔料粉体又は顔料分散体を試験管等の容器に採り、これに顔料粉体又は顔料分散体に対し、24重量倍のアセトン／水混合溶液を滴下して軽く攪拌する。粗顔料や分散剤を用いるタイプの顔料である場合は、アセトン比が高くなると顔料が凝集して沈降するが、本実施の形態の自己分散型有機顔料にあっては、アセトンが95%であっても、安定して分散する。のことからも、本実施の形態の自己分散型有機顔料は、優れた分散安定性を有することがわかる。

【0060】以下、本実施の形態の有機顔料を着色剤を用いた、印刷用、筆記用、記録計用、インクジェット記録用の記録液について説明する。特に、本実施の形態の記録液は、上記有機顔料を含み、インクジェット記録用のイエロー、マゼンタ又はシアンのカラー記録液として好適に用いることができる。

【0061】本実施の形態の記録液において、自己分散型有機顔料の体積平均粒子径は、0.01μm～1.0μmであることことが好ましく、0.01μm～0.2μmであることがより好ましい。

【0062】ここで、体積平均粒径とは、体積累積パーセント50%の値をいう。体積累積パーセント50%の値を測定するには、例えば、インク中のブラウン運動を行っている粒子にレーザ光を照射し、粒子から戻ってくる光（後方散乱光）の振動数（光の周波数）の変化量から粒子径を求める動的光散乱法（ドップラー散乱光解析）と言われる方法を用いることができる。

【0063】顔料の体積平均粒子径が、0.01μm未満では顔料の長所である耐光性が低下し、1.0μmを越えると、保存安定性、吐出安定性が低くなることがあるので好ましくない。

【0064】自己分散型有機顔料の含有量は、記録液に対し、0.1重量%～10重量%であることが好ましく、1.0重量%～5.0重量%がより好ましい。顔料の含有量が、0.1重量%未満では、普通紙に印字した際に十分な彩度や画像濃度が得られず、また、10重量%を越えると、画像の明度が低下したり、吐出時にヘッドノズルの目詰まり等を生じるので好ましくない。

【0065】本実施の形態の記録液は、少なくとも上記自己分散型有機顔料、揮発性溶剤及び低揮発性溶剤から構成される。この構成により、印字中の非吐出ノズルにおいて揮発性溶剤の蒸発にともなってメニスカス近傍の記録液の顔料濃度がノズル内部の記録液の顔料濃度よりも低下する。また、顔料濃度低下がよりいっそう進行し

た場合には相分離透明層を生じる。

【0066】上記のような顔料濃度の低下又は相分離は、蒸発過程で顔料粒子がより親和性の高い環境、すなわちノズル内部の揮発性溶剤が多い領域に移動することで生じる。濃度低下又は相分離は、記録液中に存在する粒子のゼータ(ζ)電位の絶対値を20mV付近以上にすることでより顕著に発現させることができる。ζ電位の絶対値が20mV付近を下回ると、蒸発過程での粒子同士の電気的反発力が弱く、その場で凝集して系が安定化する傾向が強いため、顔料粒子の移動は起こりにくい。一方、ζ電位の絶対値が20mV付近以上であれば、電気的反発力によって粒子同士の凝集は阻害され、揮発性溶剤が多い領域へと移動して安定化する。

【0067】なお、ζ電位は、対電極間の高周波交流電場下における粒子の振動によって発生する圧力を検出して算出する所謂ESA法により求めることができる。

【0068】上記のようにして発生した、顔料濃度の低下した領域又は相分離した透明層は、顔料粒子の含有量が著しく低いために揮発性溶剤の蒸発が進んでも比較的粘度が低い。また、蒸発過程でのノズル内部の記録液は、メニスカス近傍からの顔料粒子の移動によって顔料濃度が上昇するが、ニュートン流動を維持している。従って、記録液の有する上記特性から、長期休止あるいは一次休止後の吐出安定性や間欠吐出安定性を確保できる。

【0069】上記特性の記録液を用いる場合、前回の吐出から時間が経過した後では、メニスカス近傍の顔料濃度が低下しているために、そのまま液滴を吐出した場合には、淡色あるいは透明ドットが印字されてしまう不具合を有する。しかし、どの不具合は、例えば、非吐出ノズルに対して所定のタイミングで液滴が吐出しない程度に圧力発生手段を駆動してメニスカスを振動させる非吐出駆動を行なう構成の記録装置を用いることにより解決することができる。

【0070】上記構成の記録装置を用いることにより、印字を一次休止した場合や印字中に休止ノズルがある場合でも、メニスカスに振動を加えるだけでメニスカス近傍とノズル内部の記録液が容易に混合されるので、淡色ドットあるいは透明ドットの問題が解消される。また、吐出時のインクの粘度上昇はごくわずかなものにとどまるので、液滴を安定に吐出することができる。また、メニスカス近傍とノズル内部の記録液の粘度は低く、ニュートン流動を示すために、記録液の増粘を抑制するために一般に行なう非吐出駆動に比べて駆動期間及び回数も低減され、ヘッドの耐久性への悪影響が少ない。

【0071】また、揮発性溶剤が蒸発し、記録液中の顔料濃度が元の1.25~1.50倍に濃縮されたときのζ電位の絶対値が、蒸発前のζ電位の絶対値に対して5mV以上低下する特性を備えた記録液とすることが、間欠吐出安定性、特に目つまり防止の観点から特に好まし

い。

【0072】揮発性溶剤の蒸発にともなう電位変化が大きいと、これが駆動力となり顔料粒子の移動、すなわちメニスカス近傍の記録液の透明化が促進される。なお、揮発性溶剤の蒸発にともなう電位の変化が大きくても、もとのζ電位絶対値が小さいと、蒸発にともなう凝集作用が勝り、メニスカス近傍での顔料粒子の移動や透明化は起こらず、メニスカス近傍の記録液は増粘してしまい、間欠吐出安定性は劣化する。従って、ある程度以上、もとのζ電位絶対値が必要である。

【0073】本実施の形態の記録液には、ノズル部での目詰りを防ぐため、また、記録液の溶解安定性を向上させるために、潤滑剤として水溶性有機溶媒を添加することが好ましい。

【0074】好適な潤滑剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、ペトリオール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類；2-ビロリドン、N-メチル-2-ビロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ビロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ε-カプロラクタム、アーブチロラクトン等の含窒素複素環化合物；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール、チオジグリコール等の含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等が挙げられ、これらを単独で又は複数を混合して用いることができる。

【0075】潤滑剤は、記録液に対し、1重量%~50重量%、好ましくは5重量%~30重量%で含有されることが好ましい。

【0076】本実施の形態の記録液には、記録液を記録媒体に浸透しやすくするために、ジオール類を加えることができる。ジオール類により、記録媒体表面に対する記録液の濡れ性を向上し、記録紙への浸透速度を高めることが可能となるとともに、画像滲じみ等の画質低下や裏抜けを抑えることができる。

【0077】好適なジオール類としては、例えば、1, 2-エタンジオール、1, 2-ブロバンジオール、1, 3-ブロバンジオール、2-メチル-1, 3-ブロバンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 2, -ヘキサンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 2-オクタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール等が挙げられ、これらを単独で又は複数を混合して用いることができる。

【0078】ジオール類は、記録液に対し、0. 01重量%～5重量%で含有されることが好ましい。ジオール類の添加量が、0. 01重量%未満では、添加効果は得られず、5重量%を越えると、記録媒体への浸透性が必要以上に高くなり、画像濃度の低下や裏抜けの発生を招くことがあるので好ましくない。

【0079】また、本発明の記録液には、記録媒体への浸透性、また、ノズル材への濡れ性を調整するために、種々の界面活性剤を添加することが可能である。

【0080】好適な界面活性剤としては、例えば、アルキルアリル又はアルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩、アルキルアリールエーテル硫酸塩、アルキルアリールエーテルエステル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンオレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エster塩、エーテルカルボキシレート、スルホコハク酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル、脂肪酸塩、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、ナフテン酸塩等といったアニオン系界面活性剤、アルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、脂肪族アミン塩、ベンザルコニウム塩、第4級アンモニウム塩、アルキルビリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩等とのカチオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンリコールエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、

ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ショ糖エステル、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビトールエステルのポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、アミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、アルキル(ボリ)グリコキシド等のノニオン系界面活性剤、イミダゾリニウムベタイン等のイミダゾリン誘導体、ジメチルアルキルラウリルベタイン、アルキルグリシン、アルキルジ(アミノエチル)グリシン等の両性界面活性剤、ブッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等を挙げることができ、これらを単独で又は複数を混合して用いることができる。

【0081】界面活性剤は、記録液に対し、0. 01重量%～5. 0重量%で添加され、好ましくは、0. 5重量%～3重量%で添加されることが好ましい。界面活性剤の添加量が、0. 01重量%未満では、添加効果がなく、5. 0重量%を越えると、記録媒体への浸透性が必要以上に高くなり、画像濃度の低下や裏抜けの発生を招くがあるので好ましくない。

【0082】さらに、本実施の形態の記録液には、上記着色剤、溶剤の外に、一般的な添加剤、例えば、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、顔料定着剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、水溶性高分子化合物、着色剤溶解剤等を適宜、添加することができる。

【0083】本実施の形態の記録液は、以下の理由から、直徑が20μm以下のノズルを持ったヘッドを用いて印字する際に、高画質化と信頼性の両立という効果を特に発揮する。

【0084】高解像度の画像を形成するには、記録液をできる限り小滴で記録紙に着弾させることが必要であり、ノズル径としては20μm以下であることが好ましい。しかし、ノズル径を小さくすると、記録液の水分蒸発時に発生した凝集体が詰まりやすくなるため、信頼性は低下する。特に、分散剤を用いるタイプの顔料分散体とジオール成分とを組み合わせ、高温で記録液を長時間保存した場合に、この傾向が顕著である。

【0085】一方、分散剤を用いない本実施の形態の有機顔料では、同様の処方であっても分散剤に由来する粘度上昇や顔料の凝集は無いため、ノズル細密化及びジオール成分添加による高画質化と吐出時の信頼性を両立することができる。

【0086】以下、上記記録液を収容したインクジェット記録用記録液カートリッジについて図面を参照して説明する。

【0087】図1に、本実施の形態にかかる記録液カ-

トリッジの構成を示す。本実施の形態の記録液カートリッジは、シリアルタイプのものであり、インクジェットヘッドを備え、インクジェット記録装置に着脱して使用可能なものである。

【0088】本実施の形態の記録液カートリッジ11は、記録液を収容可能な記録液タンク12と、記録液タンク12に接続され、多数のノズル13を備えるインクジェットヘッド14と、インクジェットヘッド14と記録装置本体とを接続する電極部15と、を備える。

【0089】記録液カートリッジ11は、記録装置本体に設置され、電極部15を介した記録装置本体からの電気信号に応じて、記録液タンク12に収容された記録液をインクジェットヘッド14のノズル穴13から吐出する。

【0090】図2にインクジェットヘッド14の構成を示す。インクジェットヘッド14は、フレーム21と、ノズルプレート22と、加圧液室23と、ドライバIC24と、静電アクチュエータ25と、を備える。

【0091】フレーム21は、インクジェットヘッド14の外形を構成している。ノズルプレート22は、フレーム21とともにインクジェットヘッド14の表面を構成し、フレーム21に封止剤により固着されている。ノズルプレート22には、その表裏面を貫通するノズル穴13aが多数形成されている。ここで、上述したように、ノズル穴13aの径は、20μm以下であることが好ましい。

【0092】加圧液室23は、ノズルプレート22の裏面側（インクジェットヘッド14の内部側）に、ノズル穴13aと連通するよう設けられている。加圧液室23は、共通液室流路26を介して、記録液タンク12と連通しており、記録液タンク12から加圧液室23内に記録液が供給される構成となっている。

【0093】ドライバIC24は、電極15を介して記録装置本体と接続されており、記録装置本体からの電気信号に応じて、ノズル穴13aを介した記録液の吐出を制御する。

【0094】静電アクチュエータ25は、加圧液室23のノズルプレート22とは反対側に、振動板27を介して設けられている。静電アクチュエータ25は、その内部に図示しない熱電極を備える。電極は、FPCケーブル28を介してドライバIC24に接続されている。

【0095】記録動作時、ドライバIC24は、記録装置本体からの電気信号に応じて、熱電極により熱エネルギーを発生させ、静電アクチュエータ25上に設けられた振動板27を振動させる。振動板27の振動により、加圧液室23内部が加圧され、加圧液室23内の記録液はノズル穴13aから吐出される。

【0096】ここで、ドライバIC24は、静電アクチュエータ25を機能させて、記録液をノズル穴13aから吐出させるだけでなく、再吐出前には記録液が吐出さ

れない程度にノズル穴13aの記録液を振動させる。上述したように、本実施の形態の自己分散型有機顔料を含む記録液を用いた場合、非吐出時には記録液のメニスカス近傍に顔料濃度低下又は相分離が生じ、淡色或いは透明ドットが印字されやすい。従って、記録液の再吐出前に、記録液のメニスカス近傍に振動を与える非吐出駆動を行うことにより、メニスカス近傍とノズル穴13a内部の記録液を混合させて、液滴を安定に吐出させることができる。

【0097】なお、静電アクチュエータ25としては、熱電極を用いるものとしたが、圧電素子等の電気変換素子を用いるもの、或いは、振動板と電極との間の静電力を用いるものなどであってもよい。

【0098】図3は、本実施の形態の記録液を収容した記録液カートリッジ11を搭載するシリアル型インクジェット記録装置の機構部の概略正面図である。

【0099】図3に示すように、本実施の形態のインクジェット記録装置は、記録装置本体31の内部に、主走査方向に移動可能なキャリッジ32と、キャリッジ32に搭載した、インクジェットヘッド14を備える記録液カートリッジ11とで構成される印字機構部33を備える。

【0100】キャリッジ32は、それぞれ色の異なる記録液を収容した、例えば、4つの記録液カートリッジ11を搭載可能である。これにより、記録媒体上に多数の色を表現することができ、また、各記録液カートリッジ11は交換可能となっている。

【0101】キャリッジ32は、主ガイドロット34と図示しない従ガイドロットとにより走査方向（図の左右方向）に摺動可能となっている。キャリッジ32は、図示せぬモータにより駆動される駆動ブーリ35と従動ブーリ36との間に張装されたタイミングベルト37に固定され、駆動可能となっている。印字動作の際、キャリッジ32は走査方向に摺動し、各インクジェットヘッド11から記録液が記録媒体上に吐出される。

【0102】また、記録装置本体31の内部には、給紙ローラ38が備えられている。給紙ローラ38は、回転モータ39によって回転可能に構成されている。給紙ローラ38は、記録装置本体31に装着可能な、図示せぬ給紙カセット、手差しトレイ等から供給される紙等の記録媒体を印字機構部33の直下に給送し、また、印字機構部33により印字された記録媒体を記録装置本体31から排紙する。

【0103】また、キャリッジ32の移動方向の一端側には、インクジェットヘッド14の信頼性を維持、回復するためのサブシステム40が設けられている。キャリッジ32は、待機中にはサブシステム40側に移動されてインクジェットヘッド14はキャビングされる。

【0104】なお、インクジェットヘッド14は、記録液タンク12を備えた記録液カートリッジ11に設けら

れているものとしたが、これに限らず、インクジェットヘッド14をインクジェット記録装置の印字機構部33に設け、記録液タンクとして記録液カートリッジ11を印字機構部33に装着する構成としてもよい。

【0105】(実施例)以下に、実施例1~6及び比較例1~6を挙げて本実施の形態についてさらに詳しく説明するが、これら実施例によって本発明はなんら限定されるものではない。なお、下記で「%」とあるのは「重量%」である。

【0106】(実施例1)

(自己分散型有機顔料1の調製)ジメチルキナクリドン*

(インク1)

自己分散型有機顔料1	5.0%
トリエチレングリコール	20.0%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1.0%
イオン交換水	残量

【0108】(実施例2)

(自己分散型有機顔料2の調製)官能基(-CH₂NH₂)を有する銅フタロシアニン30g、アジビン酸ジクロリド20g、ビリジン20m1をTHF1000m1中に混合し、60°Cで6時間攪拌した。次にアシルクロリドを有する顔料をろ過しTHFで洗浄した。次に水1000m1を加えて加水分解を行ない、水洗、ろ過を繰り返す。

(インク2)

自己分散型有機顔料2(顔料分20%のペースト)	12.5%
オルフィンE1010	0.5%
N-メチル-2-ピロリドン	20.0%
イオン交換水	残量

【0110】(実施例3)【自己分散型有機顔料3の調製】イソインドリノン顔料(C.I.PY139)30g、テレフタル酸ジクロリド20g、ビリジン20m1をTHF1000m1中に混合し、60°Cで6時間攪拌した。次にアシルクロリドを有する顔料をろ過しTHFで洗浄した。次に水洗、ろ過を繰り返し生成物を乾燥し★

(インク3)

自己分散型有機顔料3	5.0%
1,2-ベンタンジオール	0.5%
ジエチレングリコール	20.0%
イオン交換水	残量

【0112】(実施例4)

(自己分散型有機顔料4の調製)ジメチルキナクリドン(C.I.PR122)30g、無水コハク酸20gをN-メチル-2-ピロリドン1000m1中に混合し、超音波を印加しながら160°Cで2時間攪拌した。生成物をろ過し、アセトン洗浄、ろ過を行ない、乾燥して自☆

(インク4)

自己分散型有機顔料4	5.0%
サーフィノール465	0.5%
1,5-ベンタンジオール	0.2%
グリセリン	20.0%

* (C.I.PR122)30g、テレフタル酸ジクロリド20g、ビリジン20m1をTHF1000m1中に混合し、60°Cで6時間攪拌した。次にアシルクロリドを有する顔料をろ過しTHFで洗浄した。次に水1000m1を加えて加水分解を行ない、水洗、ろ過を繰り返し生成物を乾燥し自己分散顔料1を得た。

【0107】[記録液(インク1)の調製] 次に、下記処方の組成物を混合攪拌した後、水酸化ナトリウムを加えてpHを9.0に調整し、さらに攪拌したのちに0.8μmのフィルターで濾過し、インク1を得た。

10

※り返し生成物を脱水しペースト状の自己分散顔料2を得た。

【0109】[記録液(インク2)の調製] 次に、下記処方の組成物を混合攪拌した後、水酸化ナトリウムを加えてpHを9.0に調整し、さらに攪拌したのちに0.8μmのフィルターで濾過し、インク2を得た。

20

【0111】[記録液(インク3)の調製] 次に、下記処方の組成物を混合攪拌した後、水酸化ナトリウムを加えてpHを9.0に調整し、さらに攪拌したのちに0.8μmのフィルターで濾過し、インク3を得た。

30

★自己分散顔料3を得た。

【0111】[記録液(インク3)の調製] 次に、下記処方の組成物を混合攪拌した後、水酸化ナトリウムを加えてpHを9.0に調整し、さらに攪拌したのちに0.8μmのフィルターで濾過し、インク3を得た。

40☆己分散顔料4を得た。

【0113】[記録液(インク4)の調製] 次に、下記処方の組成物を混合攪拌した後、水酸化ナトリウムを加えてpHを9.0に調整し、さらに攪拌したのちに0.8μmのフィルターで濾過し、インク4を得た。

31
イオン交換水

【0114】(実施例5)

〔自己分散型有機顔料5の調製〕官能基($-CH_2-NH_2$)を有する銅フタロシアニン30g、無水フタル酸20gをN-メチル-2-ピロリドン1000ml中に混合し、超音波を印加しながら160°Cで6時間攪拌した。生成物をろ過し、アセトン洗浄、ろ過を行ない、乾燥(インク5)。

自己分散型有機顔料5	2.5%
2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	0.5%
チオジグリコール	3.0%
エチレングリコール	15.0%
イオン交換水	残量

【0116】(実施例6)

〔自己分散型有機顔料6の調製〕イソインドリノン顔料(C.I.PY139)30g、無水コハク酸20gをN-メチル-2-ピロリドン1000ml中に混合し、防爆型ホモジナイザーで分散しながら160°Cで2時間反応を行なった。生成物をろ過し、アセトン洗浄、ろ過(インク6)。

自己分散型有機顔料6	4.0%
2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	0.5%
チオジグリコール	3.0%
エチレングリコール	15.0%
イオン交換水	残量

【0119】(比較例1)

〔顔料分散液1の調製〕下記の組成物をダイノーミルを★

ジメチルキナクリドン(C.I.PR122)	15.0%
スチレン-無水マレイン酸共重合体	5.0%
イオン交換水	残量

【0120】〔記録液(インク7)の調製〕次に、下記処方の組成物を混合攪拌した後、水酸化ナトリウムを加

☆えてpHを9.0に調整し、さらに攪拌したのちに0.8μmのフィルターで濾過し、インク7を得た。

顔料分散液1	33.3%
トリエチレングリコール	20.0%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1.0%
イオン交換水	残量

【0121】(比較例2)

〔顔料分散液2の調製〕下記の組成物を用い、比較例1◆

C.I.PB15:3	18.0%
ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド	5.0%
イオン交換水	残量

【0122】〔記録液(インク8)の調製〕次に、下記処方の組成物を混合した後、比較例1と同様にして、イ*

◆と同様にして、顔料分散液2を得た。

顔料分散液2	13.8%
オルフィンE1010	0.5%
N-メチル-2-ピロリドン	20%
イオン交換水	残量

【0123】(比較例3)

〔顔料分散液3の調製〕下記の組成物を用い、比較例1※

C.I.PY139	15.0%
-----------	-------

※と同様にして、顔料分散液3を得た。

32
残量

* 烘して自己分散顔料5を得た。

【0115】〔記録液(インク5)の調製〕次に、下記処方の組成物を混合攪拌した後、水酸化ナトリウムを加えてpHを9.0に調整し、さらに攪拌したのちに0.8μmのフィルターで濾過し、インク5を得た。

自己分散型有機顔料5	2.5%
2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	0.5%
チオジグリコール	3.0%
エチレングリコール	15.0%
イオン交換水	残量

※を行ない、乾燥して自己分散顔料6を得た。

【0117】〔記録液(インク6)の調製〕次に、下記処方の組成物を混合攪拌した後、水酸化ナトリウムを加えてpHを9.0に調整し、さらに攪拌したのちに0.8μmのフィルターで濾過し、インク6を得た。

【0118】

33

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンオクチルエーテル	5. 0%
イオン交換水	残量

【0124】〔記録液（インク9）の調製〕次に、下記 * インク9を得た。

处方の組成物を混合した後、比較例1と同様にして、イ*

顔料分散液3	26. 6%
1, 2-ベンタンジオール	0. 5%
ジエチレングリコール	20. 0%
イオン交換水	残量

【0125】（比較例4）

※合した後、比較例1と同様にして、インク10を得た。

〔記録液（インク10）の調製〕下記处方の組成物を混※10

顔料分散液1	33. 3%
サーフィノール465	0. 5%
1, 5-ベンタンジオール	0. 2%
グリセリン	20. 0%
イオン交換水	残量

【0126】（比較例5）

★物を混合した後、比較例1と同様にして、インク11を

〔記録液（インク11）の調製〕次に、下記处方の組成★

得た。

顔料分散液2	13. 8%
2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール	0. 5%
チオジグリコール	3. 0%
エチレングリコール	15%
イオン交換水	残量

【0127】（比較例6）

☆物を混合した後、比較例1と同様にして、インク12を

〔記録液（インク12）の調製〕次に、下記处方の組成☆

得た。

顔料分散液3	26. 6%
2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール	0. 5%
チオジグリコール	3. 0%
エチレングリコール	15. 0%
イオン交換水	残量

【0128】〔評価〕

(1) 吐出安定性

実施例1～6及び比較例1～6で得られたインクを、ノズル径18 μmのヘッドを搭載したリコー製ipsio300を用いて印字試験を実施し、信頼性（吐出安定性）試験を行った。上記プリンタにインクを充填し、25°C、50%RHの環境下で60分間、連続印字を行い、正常に吐出が行われるか、また、上記プリンタにインクを充填したまま50°C、60%RHの環境下に1か月間、プリンタを放置した後、印字を行い、正常な印字が可能か否かを試験した。

【0129】それぞれの試験において、1つのインクサンプルについて、3台のプリンタを使用し試験した。評価レベルは、次のとおりである。

○：両条件において、それぞれ3台のプリンタとも、正常に印字された場合。

×：3台中、1台又は2台で正常印字がされなかった場合。

【0130】(2) 保存試験

実施例1～6及び比較例1～6で得られたインクを、ボリエチレン製の容器に入れ、-20°C、4°C、20°C、

30 50°C、70°C、それぞれの条件下で3か月間保存し、そのインクをカートリッジに充填して、ノズル径18 μmのヘッドを搭載したリコー製ipsio300を用いて印字を行い、正常な印字が可能か否かを試験した。

【0131】それぞれの試験において、1つのインクサンプルについて、3台のプリンタを使用し試験した。評価レベルは、次のとおりである。

○：両条件において、それぞれ3台のプリンタとも、正常に印字された場合。×：3台中、1台又は2台で正常印字がされなかった場合。

40 【0132】(3) 画像濃度及び裏抜け濃度

実施例及び比較例で得られたインクを用いて、市販のコピー用紙3種、ボンド紙3種上に各色のベタ印字を行なった。印字した画像サンプルの反射濃度をX-Rite社製反射型カラー分光測色濃度計で測定し、画像濃度(OD)及び裏抜け濃度(ODr)を調べた。裏抜け濃度は、測定値から地肌濃度を引いたものである。

【0133】評価レベルは、次のとおりである。

◎：OD ≥ 1. 0, ODr ≤ 0. 02だった場合。

○：OD ≥ 0. 9, ODr ≤ 0. 04だった場合。

×：OD < 0. 9, ODr > 0. 05だった場合。

【0134】(4) 画像の耐光性

画像サンプルをフェードメータ（キセノン・アーク灯、63°C）用いて120時間光照射し、光照射前後の画像濃度をX-Rite社製反射型カラー分光測色濃度計で測定した。この場合、褪色率は次式で表される。褪色率(%) = [1 - (光照射後の画像濃度 / 光照射前の画像濃度)] × 100

【0135】評価レベルは、次のとおりである。

○：褪色率が5%未満だった場合。

×：褪色率が5%以上だった場合。

【0136】(5) 画像の耐水性

画像サンプルを25°Cの純水に5分間浸し、浸水前後の*

	初期粒径 (nm)	吐出安定性	保存性	画像濃度	表記濃度	耐光性	耐水性
実施例1	110	○	○	○	○	○	○
実施例2	97	○	○	○	○	○	○
実施例3	103	○	○	◎	◎	○	○
実施例4	89	○	○	◎	◎	○	○
実施例5	76	○	○	◎	◎	○	○
実施例6	98	○	○	◎	◎	○	○
比較例1	132	×	×	×	×	○	○
比較例2	129	×	×	×	×	○	×
比較例3	131	×	×	×	○	○	×
比較例4	116	×	×	○	○	○	×
比較例5	145	×	×	×	○	○	×
比較例6	139	×	×	×	○	○	×

【0140】表1に示すように、初期粒子径に関しては、本実施の形態の自己分散型有機顔料をインクに用いた実施例1～6では、分散剤を用いて分散させた有機顔料を用いる比較例1～6と比べ、いずれも初期粒子径が小さいことがわかる。これにより、自己分散型有機顔料を用いた場合には、顔料粒子は、微細化され、分散性が良好であることがわかる。

【0141】吐出安定性及び保存性に関しては、比較例1～6では吐出安定性及び保存性は不良であったのに対し、自己分散型有機顔料を用いる実施例1～6では、いずれも良好であった。これにより、自己分散型有機顔料を用いたインクを用いることにより、顔料の凝集によるヘッドの目つまり等の不具合を防止でき、かつ、長期にこの状態を維持可能であることがわかる。

【0142】画像濃度に関しては、そのほとんどが不良を示す比較例1～6に対して、比較例1～6においては、非常に良好であることがわかる。また、裏抜け濃度に関しても、不良の発生が見られる比較例1～6に対し、実施例1～6においては、いずれも良好又は極めて良好な結果が得られている。これにより、自己分散型有機顔料を用いたインクを用いることにより、滲み、裏抜けの無い、高品質の画像が得られることがわかる。

【0143】耐光性に関しては、分散剤を用いる比較例1～6と同様に、自己分散型有機顔料を用いる実施例1～6においても、良好な耐光性が得られる。すなわち、表面のアミノ基に親水性基を連結するよう改質した自己分散型有機顔料は、改質処理によって顔料の発色团への

* 画像濃度をX-Rite社製反射型カラー分光測色濃度計で測定した。この場合、褪色率は次式で表される。

$$\text{褪色率}(\%) = [1 - (\text{浸水後の画像濃度} / \text{浸水前の画像濃度})] \times 100$$

【0137】評価レベルは、次のとおりである。

○：褪色率が5%未満だった場合。

×：褪色率が5%以上だった場合。

【0138】(6) 初期平均粒子径

Leeds & Northrup社製MICROTRAC UPA150を用いて、初期平均粒子径を求めた。

【0139】(1)～(6)の結果を表1に示す。

【表1】

影響により、その耐光性は劣化はしないことがわかる。

【0144】耐水性に関しては、そのほとんどに顕著な褪色が見られる比較例1～6と比べ、自己分散型有機顔料を用いる実施例1～6に関しては、いずれも良好な耐水性を示している。これにより、顔料表面に親水性基を結合させる改質処理は、あくまでも表面に限られており、インク全体の耐水性を劣化させるほどの親水性は付与されていないことがわかる。さらに、比較例1～6よりも耐水性が向上していることから、粗顔料の有する疎水性も有効に機能していることがわかる。

【0145】(7) ゼータ電位、ゼータ電位変化

実施例1～3及び比較例1～3で作製したインクに関して、ゼータ電位をMatec Applied Sciences社製ESA-9800を用いて測定した。また、濃縮時のゼータ電位の変化は、30°C、20%RHの環境下で顔料濃度が元の1.25～1.50倍になるよう乾燥濃縮したインクのゼータ電位を測定して算出した。

【0146】(8) 間欠吐出安定性評価

実施例1～3及び比較例1～3で作製したインクを用い、間欠吐出安定性評価を行った。

【0147】記録装置として、リコー製Lpsi o 300を改造して、図2に示す記録ヘッドを搭載したもの用いた。ノズル穴の径は約20μm、加圧液室の高さ約1000μm、振動板の厚さ約2μm、駆動周波数を12kHzとした。記録ヘッドの駆動条件としては、メニスカスの振動に使うパルス（非吐出駆動）のパルス幅2μs、インク滴吐出に使う駆動パルスのパルス幅6μs

とした。また、駆動電圧は両パルスとも30Vとし、非吐出駆動の有無と非吐出駆動のパルス数の効果を確認した。なお、パルス数は、1000又は3000とした。
【0148】間欠吐出試験は高温高湿環境下(30°C、20%RH)、一定時間吐出を行わない状態でキャリッジをスキャン(空スキャン)させた後に、インクジェット用光沢フィルム上に全ノズルより各20滴印字し、その後回復動作(空吐出50滴)を行う評価を5回繰り返した。空スキャン時間は、5秒、10秒、30秒、60秒、90秒の5段階で行い、連続印字の場合と比較した。なお、非吐出駆動は20滴印字の直前に行なった。
【0149】評価は20滴印字の特に第1滴目のドット色調・濃度、ドット噴射方向について拡大観察し、目視で判断した。判断基準は以下に示す通りとした。

(第1滴目のドット濃度)

◎：連続印字と比べて濃度、色調の差異が感じられない。(マンセルAA級)ドットの輪郭がはっきりしている。

○：連続印字と比べてやや濃度、色調が変化している*

インク	δ電位 (mV)	δ電位 変化 (mV)	ヘッド駆動条件	連続印字		5秒 空スキャン		10秒 空スキャン		30秒 空スキャン		60秒 空スキャン		90秒 空スキャン	
				非吐出 駆動 パルス数	ドット 噴射 方向										
実施例 1	-42	13	参考例 0	○	○	○	○	○	△	○	×	-	×	-	×
				1000 3000	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	-38	15	参考例 0	○	○	○	○	○	△	○	×	-	×	-	×
				1000 3000	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	-40	10	参考例 0	○	○	○	○	○	△	○	×	-	×	-	×
				1000 3000	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	-13	2	-	0	○	○	△△	×	xx	-	xx	-	xx	-	xx
比較例 2	-17	10	-	0	○	○	△△	△	△△	×	xx	-	xx	-	xx
比較例 3	-16	6	-	0	○	○	△△	×	xx	-	xx	-	xx	-	xx

【0151】(δ電位変化の結果)表2に示されるように、δ電位の絶対値は、比較例1～3で15mV前後と小さいのに対し、実施例1～3においては40mV付近の大きさである。インクの溶剤の蒸発過程では、20mV以上のδ電位絶対値を有する場合に、顔料粒子の高い電気的反発力が得られ、粒子同士の凝集は阻害される。このとき、非吐出時のメニスカス近傍では、顔料の濃度低下及び相分離の発生が促進され、ヘッドの目づまり等は防止される。従って、δ電位絶対値が40mV付近と高い実施例1～3のインクを用いた場合には、高い吐出安定性が得られることがわかる。

【0152】また、顔料濃度が1.25～1.50倍に濃縮されたときのδ電位変化は、実施例1～3及び比較例2において、5mV以上となっている。特に、実施例1～3においては、10mV以上のδ電位変化が見られ、従って、溶剤の蒸発過程における顔料粒子の移動が起こりやすく、非吐出時のメニスカス近傍における顔料の濃度低下及び相分離が促進される。このように、実施例1～3のインクは、高い吐出安定性を有することがわかる。

*る。(マンセルA級)ドットの輪郭ははっきりしている。

△：淡色化がおこってドットの輪郭が不明瞭。

△△：ドットの濃度が上がって画素径が小さくなっている。

×：透明化がおこってドットが確認できない。

××：ドットの吐出が見られない。

(ドットの噴射方向)

○：噴射方向乱れが無く、ノズルがほぼ1列に並んでいる。

△：若干噴射方向が乱れているが、第2発目の列に及んでいない。

×：第1発目のドットが第2発目のドットのラインを超えている。

【0150】(7)および(8)の評価結果を表2に示す。なお、表2中のヘッド駆動条件においては、参考例として非駆動吐出を行わなかった場合(非駆動吐出パルス数0)の結果を併記する。

【表2】

【0153】(間欠吐出安定性試験の結果)表2に示されるように、分散剤を用いる比較例1～3では、5秒空スキャン後からドット輪郭の劣化が生じ、さらには、噴射方向の乱れも生じている。10秒空スキャン後においては、ドットの吐出が見られず、ヘッドに目づまりが生じていることがわかる。30秒空スキャン後においては、比較例1～3のいずれも、ドットの噴射が見られなくなっている。

【0154】自己分散型有機顔料を用いる実施例1～3においては、参考例に見られるように、10秒空スキャン後まではドット輪郭の劣化が見られるものの、正確な方向へ噴射している。しかし、30秒空スキャン後には、いずれにおいてもドットの透明化が起こっており、インクの相分離が発生していることがわかる。

【0155】一方、駆動パルスを与える実施例においては、90秒空スキャン後に至るまで、連続印字を行った場合と同様の吐出安定性が見られ、ドット輪郭の劣化又は透明化及び噴射方向の変化は全く見られない。このことから、自己分散型有機顔料を用いる実施例1～3のインクによれば、顔料の凝集によるヘッドの目づまりが防

止されるとともに、相分離によるドットの透明化等は防がれ、長期の空スキャン後にも安定した画像品質が保たれることがわかる。

【0156】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、印刷用、筆記用、記録計用、インクジェット記録用の記録液に用いて好適な自己分散型有機顔料及びその製造方法、この顔料を含有する記録液、この記録液を収容したインクジェット記録用記録液カートリッジ、この記録液カートリッジを備えた記録装置、上記記録液又はカートリッジを用いる記録方法ならびにこの記録装置又は記録方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態にかかる記録液カートリッジの構成を示す図である。

【図2】本実施の形態にかかるインクジェットヘッドの構成を示す図である。

【図3】本実施の形態にかかるインクジェット記録装置の機構部の概略正面図である。

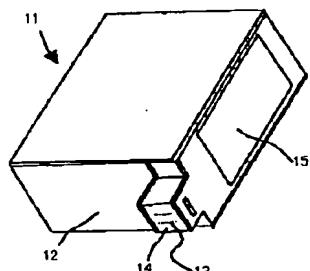
【符号の説明】

11 記録液カートリッジ

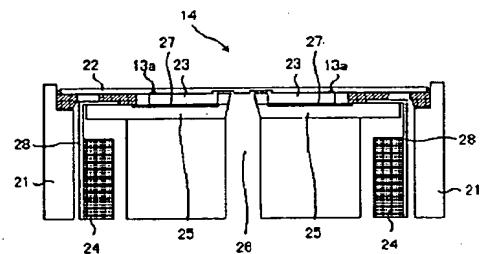
- * 12 記録液タンク
- 13 ノズル穴
- 14 インクジェットヘッド
- 21 フレーム
- 22 ノズルプレート
- 23 加圧液室
- 24 ドライバIC
- 25 静電アクチュエータ
- 26 共通液室流路
- 10 27 振動板
- 28 FPCケーブル
- 31 記録装置本体
- 32 キャリッジ
- 33 印字機構部
- 34 ガイドロット
- 35、36 ブーリ
- 37 タイミングベルト
- 38 給紙ローラ
- 39 駆動モータ
- 20 40 サブシステム

*

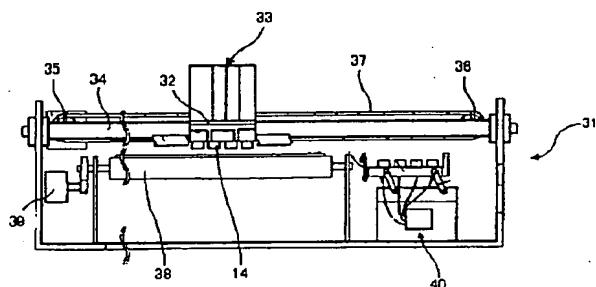
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.
C 09 D 11/00

識別記号

F I
B 41 J 3/04

スマート(参考)

101Y

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01
2H086 BA53 BA55
4J039 BC17 BC33 BC40 BC50 BC53
BC60 BC66 BC68 BC69 BC73
BC74 BC75 BC77 BE01 BE12
CA06 GA24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.